NOV 4 1929

1929 · NEUE FOLGE · BAND 123 · HEFT 9

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im Oktober 1929

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller und Alfred Siller: Über α- und β-Isatol . . . 257

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Biologischen Reichsanstalt Berlin-Dahlem.

J. Houben und Walter Fischer: Über die Kernkondensation von Phenolen und Phenoläthern mit Nitrilen zu Phenol- und Phenoläther-ketimiden und -ketonen. IV.: Synthesen mit Phenol, o- und m-Kresol, p-Kresol-methyläther und p-Kresol 262

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Josef Zehenter und Fredegar Gosch: Über gemischte Oxysulfone der aromatischen Reihe. I. Mitteilung: Über Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon 276

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der deutschen Universität zu Prag.

Harry Raudnitz, Über den Hystazarinäthylenäther 284

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

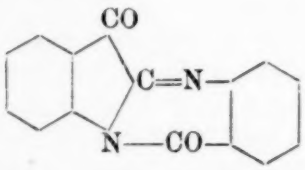
Über α- und β-Isatol

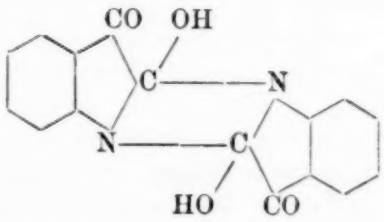
Von **Gustav Heller** und **Alfred Siller**

(Eingegangen am 3. August 1929)

Die weitere Untersuchung des von G. Heller erhaltenen α-Isatols und der später[1]) dargestellten β-Verbindung hat einerseits aus äußeren Gründen eine Verzögerung erfahren, dann aber auch dadurch, daß es nicht gelungen war, Derivate zu gewinnen und damit das Molekulargewicht der Substanz endgültig festzustellen. Diese Lücke ist nunmehr beim α-Isatol ausgefüllt worden.

Durch vorsichtige Acylierung mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure wurde eine Acetylverbindung erhalten, welche die Trimolarität der Verbindung unzweideutig erwies, da sie im dreifachen Molekül eine Acetylgruppe enthält und auch ein entsprechendes Molekulargewicht in Campher ergab. Durch Oxydation mit Chromtrioxyd bei Zimmertemperatur geht α-Isatol in das Friedlaendersche Anhydroisatinanthranilid I über.

I 

II 

Bestimmte Schlüsse über die Konstitution des α-Isatols lassen sich aus dieser Tatsache nicht ziehen. Doch begegnet sich die Feststellung mit einer neuen Beobachtung beim β-Isatol. Die Darstellung letzterer Substanz hatte bei der

[1]) Dies. Journ. [2] **110**, 283 (1925).

Wiederaufnahme der Versuche häufige Mißerfolge[1]) zu verzeichnen, so daß die Untersuchung nicht mit der gewünschten Vollständigkeit durchgeführt werden konnte. Es gelang aber, das durch Erhitzen des β-Isatols mit Eisessig früher erhaltene Hauptzersetzungsprodukt in reinem Zustande zu isolieren und durch seine Ähnlichkeit mit dem von Baeyer zuerst erhaltenen Methylisatoid (Isatoid-O-Methyläther) als das einfachste Isatoid II zu charakterisieren. Analog der Beobachtung von G. Heller beim Methylisatoid gibt das Isatoid selbst ebenfalls mineralsaure Salze und geht beim Stehen der alkalischen Lösung in die erwähnte Friedlaendersche Verbindung über.[2]) Da somit das β-Isatol als Derivat des Isatoids erscheint und nach früherer Beobachtung durch längeres Erhitzen der alkoholischen Lösung in die α-Verbindung übergeht, so wird man auch letztere wohl als Isatoidderivat ansehen dürfen. Berechnet man unter diesem Gesichtspunkt die bei der Oxydation des α-Isatols erhaltene Ausbeute an Anhydroverbindung, wovon 48% der angewandten Substanz entstanden, indem man annimmt, daß einer der drei Isatinreste abgelöst wird, so ergibt sich ein Ertrag von 85,4% der Theorie. Unter denselben

---

[1]) Ich habe daher — da auch fernerhin im Laboratorium von A. Hantzsch nur mißlungene Versuche zur Reindarstellung der Isatole zu verzeichnen waren — (siehe dies. Journ. [2] 110, 287, Anm. 1), Herrn Geheimrat C. Paal gebeten, ein ihm vorgelegtes Präparat von β-Isatol zu kontrollieren, worüber er folgendes aussagt: „Die Angaben von G. Heller und R. Fuchs über den Schmelzpunkt des Isatols und sein Verhalten gegen Alkali und Säure sind zutreffend."

[2]) Unsere Versuche treffen hier mit einem Ergebnis zusammen, welches im Laboratorium von A. Hantzsch durch Herrn Kroeger gefunden wurde, dessen Arbeit mir vorgelegen hat. Wie früher von A. Hantzsch beschrieben wurde [Ber. 58, 689 (1925)], ist das bei Zimmertemperatur erhaltene Umsetzungsprodukt von Isatinsilber mit Benzoylchlorid, aus dem G. Heller und R. Fuchs β-Isatol erhalten haben, direkt mit Eisessig erhitzt worden, wobei nach der diesseitigen früheren Mitteilung mehrere Substanzen entstehen, darunter, wie oben erwähnt, Isatoid. Dieses Gemenge ist von Hantzsch über ein Silbersalz gereinigt und dann als „völlig rein" mit dem Schmp. 178° (bei raschem Erhitzen 182°) befunden worden, während unser reines Isatoid bei 210° bis 211° schmilzt. Immerhin enthielt das Präparat von Hantzsch und Kroeger Isatoid, da sie mit Alkali ebenso wie wir aus der reinen Substanz beim Stehen Anhydroisatinanthranilid erhielten.

Bedingungen lieferte β-Isatol nur etwa 50% der Theorie des gleichen Oxydationsproduktes; auch Acetyl-α-isatol geht mit Chromsäure in die Friedlaendersche Verbindung über.

Beschreibung der Versuche

Acetyl-(α)-Isatol

0,2 g α-Isatol wurden mit 2 g Essigsäureanhydrid und zwei Tropfen konz. Schwefelsäure eine Stunde im Wasserbade erhitzt und nach dem Abkühlen mit Wasser verrührt, bis das Produkt krystallinisch geworden war. Man behandelte die filtrierte Substanz dann mit ziemlich verdünnter Natronlauge, filtrierte nochmals, wusch mit Wasser nach und zog das getrocknete Präparat zunächst mit wenig schwach erwärmtem Eisessig aus. Der Rückstand wurde in warmem Aceton gelöst und mit Ligroin versetzt. Die Verbindung krystallisiert in gelben Nadeln aus, die oberhalb 235° sich bräunen und sintern und bei 245—246° unter Zersetzung schmelzen; ist im allgemeinen leicht löslich.

0,1126 g gaben 8,85 ccm N bei 22° und 756 mm.

4,2 mg in 83 mg Campher gaben eine Erniedrigung von 4°, 5,2 mg in 93,7 mg von 4,5°.

Berechnet für $C_{26}H_{17}O_7N_3$:		Gefunden:
N	8,7	9,05%
Mol.-Gew.	483	506, 493.

Wird die Substanz in Eisessig mit etwas Salzsäure eine Stunde im Wasserbade erhitzt, so erfolgt bald Rotfärbung und durch Zugabe von wenig Wasser läßt sich α-Isatol zurückerhalten.

Oxydation des α-Isatols mit Chromtrioxyd

0,5 g α-Isatol wurden in 10 ccm Eisessig suspendiert, 1,5 g Chromtrioxyd in Essigsäure zugegeben und unter zeitweiligem Rühren mehrere Tage stehen gelassen, bis nach erfolgter Lösung die Ausscheidung des Oxydationsproduktes nicht mehr zunahm. 0,24 g, durch Zusatz von Wasser zur Mutterlauge, läßt sich die Ausbeute noch etwas steigern. Die Verbindung erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig

als reines Anhydroisatinanthranilid.[1]) Aus 0,13 g Acetylisatol wurden bei der Oxydation unter gleichen Bedingungen 0,023 g Anhydroverbindung erhalten.

Versuche mit β-Isatol

In der früher[2]) angegebenen Weise erhitzte man nochmals 0,6 g reines β-Isatol mit 10 g Eisessig; die nach längerem Stehen erhaltene Krystallisation wurde wie früher aufgearbeitet und die Substanz vom Schmp. 210—211° wieder erhalten, welche sich als einfachstes Isatoid erwies.

Die Verbindung löst sich in konz. Salzsäure langsam mit rötlichgelber Farbe und scheidet dann ein fast farbloses salzsaures Salz ab. Beim Stehen der gelblichroten alkalischen Lösung bildet sich Anhydroisatinanthranilid. Diese charakteristischen Eigenschaften zeigt auch das Methylisatoid (Isatoid-O-Methyläther).[3])

3,681 mg gaben 0,306 ccm N bei 20° und 753 mm.

3,1 mg in 36,2 mg Campher gaben eine Erniedrigung von 11,5°, 4 mg in 31,7 mg von 16,5°.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4N_2$:		Gefunden:
N	9,52	9,6%
Mol.-Gew.	294	298, 306.

Als 0,1 g β-Isatol unter denselben Bedingungen, wie die α-Verbindung, mit Chromtrioxyd in Eisessig oxydiert wurden, erhielt man 50% der Theorie an Anhydroisatinanthranilid.

Mit der Aufklärung der Struktur des Isatols sind jetzt die Mehrzahl der Fälle von Isomerie, welche mich dazu geführt hatten, den Begriff der Strukturassoziation[4]) aufzustellen, in anderer Weise geklärt worden.

Das sogenannte γ-Ketohydrochinaldin ist nicht isomer dem γ-Oxychinaldin, sondern Chinaldin-N-Oxyd[5]) und das Benzoisopyrazolon ist nicht dem o-Hydrazinobenzoesäureanhydrid

[1]) Ber. 48, 1841 (1915).
[2]) Dies. Journ. [2] 110, 287 (1925).
[3]) Ber. 53, 1546 (1920).
[4]) Ber. 56, 1595 (1923); Angew. Chem. 36, 351 (1923).
[5]) Dies. Journ. [2] 118, 138 (1927).

(3-Keto-1,3-dihydroindazol) isomer, sondern Di-(anthranilsäure, hydrazid.[1])

Es bleibt nur noch die weniger scharf hervortretende Isomerie beim 3-Oxy-2-phenylindazol und der als 3-Keto-2-phenyl-1,3-dihydrobenzol bezeichneten Verbindung, bei der im Gegensatz zu den vorhin erwähnten Fällen ein Übergang der einen Form in die andere stattfindet, unerklärt.[2])

[1]) A. a. O. S. 141. Ich bin nunmehr der Ansicht, daß das von G. Heller und S. Gottfried dargestellte, sog. *p*-Benzoisopyrazolon [dies. Journ. [2] **111**, 370 (1925)] als Di-(p-aminobenzoesäure) hydrazid aufzufassen ist.

[2]) Ber. **55**, 2680 (1922).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Biologischen Reichsanstalt Berlin-Dahlem

Über die Kernkondensation von Phenolen und Phenoläthern mit Nitrilen zu Phenol- und Phenoläther-ketimiden und -ketonen

IV.: Synthesen mit Phenol, o- und m-Kresol, p-Kresolmethyläther und p-Kresol

Von **J. Houben** und **Walter Fischer**

(Eingegangen am 10. August 1929)

Unsere weiteren Bemühungen um Ausgestaltung des Verfahrens, Säurenitrile mit aromatischen Oxy- und Alkoxy-Verbindungen kernsynthetisch zu verknüpfen, mußten nach den bisherigen Befunden[1]) stark darauf gerichtet sein, auch die freien, einkernigen Monophenole der Kondensation zugänglich zu machen. Hatte schon Gattermann bei der Kondensation solcher Phenole mit Blausäure nur eine verhältnismäßig spärliche Ausbeute — verglichen mit denjenigen der Phenoläther — erzielen können, so schien bei den höheren Nitrilen ausschließlich eine Bildung von Iminoäthern einzutreten. Falls sich solche Iminoäther auch mit Blausäure bilden, beim Gattermannschen Verfahren also Formiminoaryläther, so sind diese der Kernsubstitution dort bei weitem nicht so hinderlich wie in unserem Falle die Iminoäther der höheren Säuren, von denen sich herausstellte, daß ihre Chlorhydrate, so bald sie entstanden sind, unter den in Betracht kommenden Bedingungen einer Kernsubstitution nicht mehr zugänglich sind.

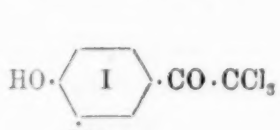
Es ergab sich daraus die Notwendigkeit, ein Kondensationsmittel zu verwenden, durch welches das Hydroxyl so stark

---

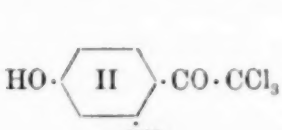
[1]) Frühere Mitteilungen: J. Houben (mit G. Blaese), Ber. 59, 2878 (1926), (I); J. Houben u. W. Fischer, Ber. 60, 1759 (1927), (II); Dieselben, dies. Journ. [2], 123, 89 (1929), (III); vgl. auch J. Houben u. H. W. Wollenweber, Bioch. Z. 204, 448 (1929).

gefesselt wird, daß es zur Anlagerung an Nitrile und Bildung von Iminoäthern nicht mehr imstande ist. Dies ist uns bis jetzt nicht vollkommen gelungen. Jedoch konnten wir beim Phenol, dem o- und m-Kresol, die wir zunächst untersuchten, die Reaktivität des Hydroxyls so weit herabsetzen, daß die Iminoätherbildung langsamer als die Kernsubstitution verläuft und infolgedessen stark hinter diese zurücktritt. Dadurch konnten die genannten Phenole mit ansehnlichen Ausbeuten in ihre Ketimido- bzw. Ketonderivate übergeführt und damit ein weiteres Stück der Aufgabe, die wir uns gestellt hatten, bewältigt werden. Denn nun haben wir unsere Methode auch auf freie, einkernige Phenole anwendbar gemacht.

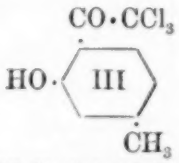
Beim Phenol selbst erhielten wir mit 95 % Ausbeute der Theorie, also ganz glatt und fast quantitativ, das p-Trichloraceto-phenol, ohne daß wir das zugehörige Ketimin oder sein Chlorhydrat, die bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes zersetzt werden, zu Gesicht bekommen hätten. Auch beim o-Kresol verlief die Kondensation einheitlich, indem der Trichloracetiminorest in p-Stellung zum Hydroxyl trat. Wieder konnten wir das Ketimin oder sein Hydrochlorid nicht fassen, sondern nur, und zwar in einer Ausbeute von etwa 90 % der Theorie, das p-Trichloraceto-o-kresol der Formel I.



2-Methyl-4-trichloracetophenol



3-Methyl-4-trichloracetophenol



3-Methyl-6-trichloracetophenol

Dies entspricht ganz unseren sonstigen Beobachtungen, wonach bei gewöhnlicher Temperatur der den Substituenten in p-Stellung lenkende Einfluß des Hydroxyls oder Alkoxyls dem gleichartigen des Methyls überlegen ist. Als wir aber nun zum m-Kresol übergingen unter Verwendung von Chlorbenzol als Verdünnungsmittel, entstanden zwei isomere Trichloraceto-m-kresole der Formeln II und III, und zwar in fast gleichen Mengen, jenes mit 36, dieses mit 37 % der theoretischen Ausbeute, indem der Trichloracetiminorest in p-Stellung einmal zum Hydroxyl und einmal zum Methyl eingetreten war.

Wenn man eine Erklärung des verschiedenartigen Verhaltens des o- und m-Kresols versuchen will, kann man dies vielleicht in folgender Weise: Die für die Substitution beim o-Kresol in Frage kommenden Stellen 1, 2, 3, 4 erfahren ihre Reaktivierung jede für sich ausschließlich von einem der beiden vorhandenen Substituenten, weil die o- wie die p-Stellung zu einem der beiden die m-Stellung zu dem anderen Radikal vorstellt, von diesem letzteren also nach unseren bisherigen Erfahrungen keine Begünstigung erfährt. Die reaktivierenden Einflüsse beider Gruppen können sich also nur im Verhältnis ihrer Stärken nebeneinander auswirken, wobei das Hydroxyl einen stärkeren Einfluß ausübt als das Methyl und vor diesem den Sieg davon trägt. Beim m-Kresol erscheinen jedoch die Stellen p:OH (=o:CH_3) und p:CH_3 (=o:OH) als nahezu gleichberechtigt, weil sich bei ersterer der starken p-Wirkung des Hydroxyls nur die sehr schwache o-Wirkung des Methyls gesellt, bei letzterer aber der merkbaren p-Wirkung des Methyls sich die ebenfalls merkliche o-Wirkung des Hydroxyls addiert, so daß eine Direktionskraft von der ungefähren Größe der p-Wirkung eines Hydroxyls zustande kommt. Eine dritte Möglichkeit, daß der Substituent in die zwischen Hydroxyl und Methyl belegene o-Stellung gelenkt wird, scheidet gegenüber den beiden anderen aus.

Die beiden Ketone lassen sich durch Wasserdampfdestillation voneinander trennen: Das 3-Methyl-6-trichloracetophenol geht über, das 3-Methyl-4-trichloracetophenol im wesentlichen nicht. Das Ketimin des letzteren ist infolge des zur Ketongruppe o-ständigen Methyls erheblich beständiger als das des Isomeren und ließ sich deshalb als solches fast zur Hälfte herausarbeiten, während die andere Hälfte nur in Form des Ketons gewonnen wurde und vom Isomeren nur die Ketonform. Das erwähnte Ketimin ist bis jetzt das einzige freie, einkernige Ketimino-monophenol, das wir kennen.

Der Beweis für die Konstitution der beiden Ketone ließ sich erbringen, indem wir mit Alkalien sie unter Abspaltung von Chloroform in die zugehörigen Carbonsäuren verwandelten. Die der Formel III lieferte dabei eine 4-Methylsalicylsäure, die durch die mit Eisenchlorid auftretende Färbung scharf als solche zu kennzeichnen war, während die andere keine Fär-

bung ergab. Außerdem besitzen die Säuren natürlich Schmelzpunkte, die aber nur durch Mischprobe eine klare Entscheidung treffen lassen.

Den größten Widerstand gegen die Kernsubstitution entwickelte bis jetzt das p-Kresol, wie verständlich erscheint, wenn man bedenkt, daß die für die Substitution nach den bisherigen Beobachtungen vornehmlich in Betracht zu ziehende p-Stellung hier durch die Methylgruppe besetzt ist. Wie schon früher mitgeteilt[1]), hatten wir sogar beim p-Kresolmethyläther, bei welchem doch die im Wettbewerb mit der Kernkondensation stehende Iminoätherbildung fast gänzlich ausgeschaltet ist (eine geringe Verseifung des Äthers durch das Kondensationsmittel ist immerhin nicht selten zu beobachten) nur ein sehr unreines Ketonprodukt in einer 15% der Theorie nicht erreichenden Ausbeute erhalten. Ehe wir hier nicht über ein besseres Ergebnis verfügten, glaubten wir mit dem freien Phenol keinen Versuch machen zu sollen.

Glücklicherweise gelang es schließlich, den p-Kresolmethyläther mit Ausbeuten bis zu 71% der Theorie in den o-Trichloraceto-p-kresyl-methyläther überzuführen und damit zugleich die erste „Orthokondensation" nach unserem Verfahren erfolgreich durchzuführen, wobei wir zugleich an Stelle des früher erhaltenen unreinen und flüssigen Rohprodukts das Keton in schönen farblosen Krystallen vom Schmp. 46—49° gewannen. Wir glauben auch damit noch nicht die beste Form der Synthese gefunden zu haben, halten das Verfahren vielmehr noch weiterer Verbesserung fähig. Gelegentlich gedenken wir darüber noch Versuche zu machen, weil sich hier jede Verbesserung gerade der schwierigeren Kondensationen von Phenolen mit besetzter p-Stellung als lohnend für die Übertragung auf weniger reaktive Nitrile erweisen dürfte.

Zuletzt endlich befaßten wir uns mit dem p-Kresol selbst, indem wir die gemachten Erfahrungen benutzten. Bei der Umsetzung mit Trichloracetonitril vermochten wir jedoch bisher ein Keton oder Ketimid nicht zu fassen. Das Reaktionsprodukt bestand in überwiegender Menge aus dem Trichloracetimino-p-kresyläther-chlorhydrat, das wir nach der Zersetzung in Form

[1]) J. Houben u. W. Fischer, Ber. **60**, 1768 (1927).

des Trichloressigsäure-p-kresylesters gewannen. Trotzdem ließ sich nachweisen, daß sich in einer Ausbeute von 11 % der Theorie ein Trichlorketon gebildet haben mußte. Denn bei der Zersetzung mit Alkali konnte in entsprechender Menge die p-Kresotinsäure vom Schmp. 146—149° erhalten werden, was sich nur in der Weise erklären läßt, daß der Trichloracetiminorest in o-Stellung zum Hydroxyl eingetreten ist.

Wir hoffen, ähnlich wie beim p-Kresolmethyläther, auch hier das Verfahren zu einem glatten und ergiebigen gestalten und dann, wenn auch kaum das Ketimid, so doch das Keton rein darstellen zu können, worauf wir an die Übertragung auf andere Nitrile gehen werden.

Beschreibung der Versuche

Kernkondensation von Phenol mit Trichloracetonitril. Synthese von p-Trichloraceto-phenol, $Cl_3C.CO.C_6H_4.OH$

Bei der Kernkondensation des Nitrils mit dem Phenol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid bedarf man zur Verflüssigung des sehr steifbreiigen Systems eines Lösungsmittels. Bewirkt man diese mit Äther, so erhält man sehr schlechte Ausbeute an Keton. Weit besser wirkt Benzol. Es reagiert zwar teilweise selbst mit dem Nitril (vgl. die folgende Arbeit). Läßt man jedoch die Temperatur nicht über Zimmerwärme steigen, so tritt diese Reaktion zugunsten der des Phenols zurück, von welchem bis zu 70 % als Keton gewonnen werden. Am besten nimmt man Chlorbenzol als Lösungsmittel. Man kann dann mittels eines auf 60° erwärmten Wasserbades die Umsetzung beschleunigen, ohne befürchten zu müssen, daß ein wesentlicher Anteil des Lösungsmittels, von dem unter diesen Bedingungen nur winzige Mengen in Keton übergeführt werden, mitreagieren, und erhält auf diese Weise fast quantitative Ausbeute.

26 g feingepulvertes Aluminiumchlorid — das hier wie überall, wo nichts Gegenteiliges bemerkt wird, unter Petroläther fein zerrieben[1]), durch Abschlämmen von Oxydbestand-

[1]) Nur wenn mit Äther an Stelle des Benzols oder Chlorbenzols gearbeitet wird, wird ungepulvertes Chlorid genommen, weil sonst die Reaktion zu stürmisch wird.

teilen befreit und sorgfältig im Vakuum getrocknet worden war — werden zunächst mit 20 ccm Chlorbenzol, dann vorsichtig unter Kühlung mit einer Lösung von 9,5 g Phenol in 10 ccm Chlorbenzol versetzt und hierauf langsam und unter Kühlung 15 ccm Trichloracetonitril zugetropft und Glasperlen zugegeben, sodann unter Zuleitung von Chlorwasserstoff mit Wasser von 60° erwärmt, wobei unter stürmischer Aufnahme von HCl sehr bald völlige Verflüssigung eintritt. Am nächsten Tage wird noch einige Stunden auf 50—60° erwärmt, dann der Ansatz eine Woche lang wohl verschlossen sich selbst überlassen. Den in den letzten Tagen sich einstellenden Druck (HCl) gleicht man von Zeit zu Zeit durch Öffnen des Stopfens aus. Dann gießt man auf Eis, unter Zugabe von Äther, wäscht die ätherische Schicht mit Wasser, trocknet sie mit Natriumsulfat und destilliert nach Abdampfen der niedrig siedenden Bestandteile im Hochvakuum. So erhält man das p-Trichlor-acetophenol als zähflüssige, bald restlos erstarrende Masse vom $Sdp._{0,5\ mm}$ 170° in einer Ausbeute von 95% der Theorie. Bei der Destillation empfiehlt es sich, die ersten Anteile, obwohl nicht wesentlich anders siedend, getrennt aufzufangen, weil mit ihnen etwas Trichloracetamid übergeht, das durch Krystallisation nur schwer zu entfernen ist.

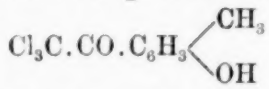
Aus Benzin krystalliert das p-Oxy-trichloracetophenon in großen, glänzenden, farb- und geruchlosen Blättchen, die beim Erwärmen in der Capillare nach kurzem Sintern bei 99—99,5° schmelzen. Es löst sich sehr wenig in kaltem, nicht viel mehr in heißem Wasser, kaum in Petroläther, sonst jedoch in den meisten organischen Lösungsmitteln. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe. Mit derselben Farbe lösen es verdünnte Laugen und auch Alkalicarbonatlösungen, bei gelinder Erwärmung sogar Alkaliacetatlösungen. Alkalien einschließlich der Carbonate spalten es jedoch nach wenigen Augenblicken in Chloroform und p-Oxybenzoesäure, die sich auf diesem Wege sehr rasch und bequem darstellen läßt. Wir benutzten diesen Zerfall sogar zur Analyse des Ketons, indem wir das durch Abspaltung und Verseifung des Chloroforms mit Alkali herausgelöste Chlor mit gestellter Silbernitratlösung titrierten.

0,2229 g verbrauchten 27,80 ccm n/10-Silbernitratlösung.

Berechnet für $C_8H_5O_2Cl_3$:		Gefunden:
Cl	44,43	44,23 %

Wasserfreies Pyridin löst das Keton farblos, wasserhaltiges mit gelber Farbe, die auch beim Kochen nicht verschwindet.

Kernkondensation von o-Kresol mit Trichloracetonitril. Synthese von p-Trichloraceto-o-xylol,



Es wurden unter Kühlung 26 g feingepulvertes Aluminiumchlorid, 20 ccm Benzol und 11 ccm o-Kresol zusammengegeben, dann langsam und unter Kühlung 15 ccm Trichloracetonitril zugetropft, Glasperlen zugesetzt und nach dem Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung an einen Kippschen HCl-Entwickler angeschlossen, nach 4 Tagen wie beim Phenolversuch aufgearbeitet mit dem Unterschiede, daß Benzol, Kresol, Nitril, Trichloracetophenon und Kresyl-trichloracetat bei einem Druck von 16 mm abdestilliert und die Destillation bei etwa 170°, als nichts mehr von den genannten Stoffen überging, abgebrochen wurde. Aus dem völlig erstarrenden Rückstande konnte das Keton durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Benzin unter Verwerfung der zuerst ausfallenden bräunlichen Anteile rein erhalten werden. Die Rohausbeute betrug etwa 40 % der Theorie.

Das reine Keton bildet farblose dünne Blättchen vom Schmelzpunkt 88—90° (Cap.). Es ist außer in Petroläther in allen organischen Lösungsmitteln löslich. Wasser löst nicht, konzentrierte Schwefelsäure mit gelber Farbe, verdünnte Laugen gleichfalls mit gelber, infolge alsbaldiger Zersetzung jedoch augenblicklich verblassender Farbe. Etwas länger halten sich die gelben Lösungen in Ammoniak und in Alkalicarbonaten. Die bei der alkalischen Spaltung entstehende 3-Methyl-4-oxybenzoesäure schmolz in der Capillare nach kurzem Sintern bei 170—171°. In der Literatur ist 172—173° angegeben. Das Keton gab folgende Zahlen:

0,2112 g gaben 0,3595 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_7O_2Cl_3$:		Gefunden:
Cl	41,97	42,11 %

Diese Synthese war ausgeführt worden, als wir die vorteilhafte Verwendbarkeit des Chlorbenzols noch nicht erkannt hatten. Wir haben sie dann in folgender Weise wiederholt und die Ausbeute mehr als verdoppeln können.

26 g Aluminiumchlorid (feingepulvert usw.) wurden mit 20 ccm Chlorbenzol und vorsichtig unter Kühlung mit einer Lösung von 11 g o-Kresol in 10 ccm Chlorbenzol versetzt, hierauf langsam und unter Kühlung 15 ccm Trichloracetonitril zugetropft, Glasperlen zugegeben und unter Zuleitung von Chlorwasserstoff mit Wasser von 60° erwärmt. Der vollständigen Verflüssigung des Systems während der sehr lebhaften Reaktion folgt eine Phase der Breibildung. Die Aufarbeitung wurde wie bei dem mit Benzol bereiteten Ansatz vorgenommen. Jedoch braucht wegen der Abwesenheit des Trichloracetophenons im Vakuum nicht so hoch erhitzt zu werden. Zum Unterschiede gegenüber dem m-Kresolversuch fand sich nur ein einziges Keton, und zwar das vorhin beschriebene 2-Methyl-4-trichloraceto-phenol in einer Ausbeute von 90% der Theorie. Das Keton wird zur Reinigung noch zweckmäßiger aus Ligroin krystallisiert unter Verwerfung der zuerst ausfallenden Anteile. Der Schmelzpunkt in der Capillare wurde etwas höher gefunden, zu 90—91°. Die Zersetzung mit Alkali lieferte 3-Methyl-4-oxy-benzoesäure vom Schmp. 172—173°.

Kernkondensation von m-Kresol mit Trichloracetonitril. Synthese von 3-Methyl-4-trichloracetimino-phenol, $3\text{-}CH_3\text{-}4\text{-}Cl_3C.C(:NH).C_6H_3.OH$; 3-Methyl-4-trichloraceto-phenol, $3\text{-}CH_3\text{-}4\text{-}Cl_3C.CO.C_6H_3.OH$, und von 3-Methyl-6-trichloraceto-phenol, $3\text{-}CH_3\text{-}6\text{-}Cl_3C.CO.C_6H_3.OH$

26 g mit Glasperlen vermischtes Aluminiumchlorid wurden mit 20 ccm Chlorbenzol übergossen, dann mit 11 ccm m-Kresol und schließlich mit 15 ccm Trichloracetonitril versetzt. Die lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung, die bei den Versuchen mit Phenol und o-Kresol zu bemerken war, blieb hier völlig aus. Vielmehr trat sofort eine HCl-Aufnahme ein, als das Gemisch an den Chlorwasserstoffentwickler angeschlossen wurde, und es wurde bei andauerndem Schütteln während der HCl-Zuleitung bald ziemlich heiß. Vom nächsten Tage an ent-

wickelte die tief gelbbraun gewordene Mischung dauernd etwas Chlorwasserstoff. Nach 4 Tagen wurde in der beim Phenol beschriebenen Weise aufgearbeitet, aus der getrockneten Ätherlösung der Äther und später im Vakuum das Chlorbenzol abdestilliert und aus dem Rückstand durch Äther etwa 1 g einer in Blättchen krystallisierenden, höchstwahrscheinlich aus dem Trichloracetonitril entstandenen Substanz herausgefällt, über deren Konstitution wir noch nicht ganz im klaren sind. In das Filtrat wurde HCl eingeleitet, wodurch das Chlorhydrat des 4-Trichloracetimino-m-kresols als zartes, leuchtend gelbes Pulver herausgefällt wurde in einer Ausbeute von etwa 18% der Theorie. Die titrimetrische Chlorbestimmung gab jedoch zu hohe Chlorwerte, wahrscheinlich wegen eines Gehalts an Salmiak, der sich bei derartigen Ketimin-chlorhydraten durch Anziehung von Wasser leicht bildet. Man stellte deshalb das freie Ketimin her durch Schütteln des Chlorhydrats mit Wasser, Ausäthern, Trocknen der Ätherlösung und Verdunsten des Lösungsmittels. Der Rückstand, aus viel Benzin viermal umkrystallisiert, schmolz dann als farblose Kryställchen beim Erhitzen in der Capillare bei 122—124° unter geringer Zersetzung. Während aber das Chlorhydrat infolge seiner Zersetzlichkeit bei der Chlorbestimmung zu hohe Zahlen gab, gab das freie Ketimin bei der Stickstoffbestimmung einen zu geringen Stickstoffgehalt, weil es mit Wasser unter Ammoniakverlust zu leicht Keton bildet.

0,1158 g gaben 5,20 ccm N bei 21° und 757 mm Hg, 33 proz. KOH.

Berechnet für $C_9H_8ONCl_3$ (252,3):		Gefunden:
N	5,55	5,10%

Einleiten von HCl in die ätherische Lösung des Ketimins erzeugte wieder das leuchtend gelbe Chlorhydrat.

Das freie Ketimin ist trotz seines Phenolcharakters und der drei Chloratome immerhin noch so basisch, daß auch mit verdünnter Salzsäure das Chlorhydrat gebildet wird. Kurzes Erwärmen mit solcher Säure führt es jedoch in das feste, farblose 4-Trichloraceto-m-kresol über, das mit Alkalien zur 2-Methyl-4-oxy-benzoesäure zersetzt wird, deren Schmelzpunkt in der Capillare zu 174—176° gefunden wurde, während in der Literatur[1]) 177—178° angegeben ist.

[1]) Tiemann u. Schotten, Ber. 11, 778 (1887).

Die bei der ersten Fällung des Chlorhydrats erhaltene Mutterlauge wurde eingedunstet, aus dem Rückstand durch Destillation mit Wasserdampf das 6-Trichloraceto-m-kresol als hellgelbes Öl übergetrieben, das, im Vakuum unter 17 mm Druck im wesentlichen bei 162—163° überging, während ein Rest bis 170° destillierte. Die Ausbeute an 6-Trichloraceto-m-kresol oder 2-Trichloraceto-5-methyl-phenol betrug 37 % der Theorie. Die Zersetzung des Ketons mit wäßrigem Alkali führte zu einer ohne weitere Reinigung bei 170—173° schmelzenden Carbonsäure. Da aber der Schmelzpunkt der isomeren 2-Methyl-4-oxy-benzoesäure ganz in der Nähe liegt, ist aus diesem Befund allein ein sicherer Schluß auf die Konstitution des Trichlorketons nicht zu ziehen. Sie ergibt sich erst aus den weiteren, unten mitgeteilten Beobachtungen. Das Keton zeigte den von der Theorie geforderten Chlorgehalt.

0,1286 g gaben (nach Carius) 0,2170 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_7O_2Cl_3$:		Gefunden:
Cl	41,98	41,86 %

Im Rückstand der Wasserdampfdestillation findet sich das isomere 4-Trichloraceto-3-methyl-phenol oder 4-Trichloraceto-m-kresol, das etwa zur Hälfte schon als Ketimin bzw. Ketiminchlorhydrat abgeschieden worden war, als tiefbraunes, langsam erstarrendes Öl. Es läßt sich nach dem Erstarren durch Aufstreichen auf Ton und oftmaliges Umkrystallisieren aus Benzin in fast farblosen Krystallen vom Schmp. 84—87° (Cap.) mit einer Ausbeute von etwa 18 % der Theorie gewinnen, womit die Gesamtausbeute etwa 73 % erreicht. Schon in kalten, verdünnten Alkalicarbonatlösungen löst es sich mit tiefgelber, beim Erwärmen infolge Zersetzung und Umwandlung in die zugehörige Carbonsäure verschwindender Farbe. Die entstehende Säure schmilzt in der Capillare bei 173—175°. Das 4-Trichloraceto-m-kresol gab bei der Chlorbestimmung nach Carius folgende Zahlen:

0,1298 g gaben 0,2187 g AgCl.

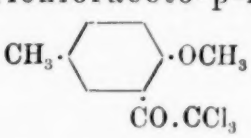
Berechnet für $C_9H_7O_2Cl_3$:		Gefunden:
Cl	41,98	41,68 %

Die Verschiedenheit der aus den beiden Ketonen mit Alkalien entstehenden Carbonsäuren geht, ganz abgesehen von

ihrer verschiedenen Wasserlöslichkeit, aus der Depression des Mischschmelzpunktes hervor, der zu 135—145° gefunden wurde. Die Konstitution der beiden Säuren ergibt sich einwandfrei aus ihrem verschiedenen Verhalten gegen Eisenchlorid: Die zu dem flüssigen Keton gehörige Säure, als eine im Kern alkylierte Salicylsäure, zeigt eine blauviolette Eisenreaktion, während die zu dem festen Keton vom Schmp. 84—87° und dem Ketimin gehörige Säure keine Spur einer Färbung hervorbringt. Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß bei der beschriebenen Behandlung des m-Kresols mit Trichloracetonitril zwei isomere Ketone, das 2- und das 4-Trichloraceto-m-kresol erhalten wurden in einer Gesamtausbeute von etwa 73%, daß hiervon 37% auf das erstgenannte, etwa 36% auf das zweitgenannte entfielen und von diesem letzteren etwa die Hälfte, etwa 18%, in Form des zugehörigen Ketimins bzw. seines Chlorhydrats gewonnen wurden, während das Ketimin des erstgenannten Ketons zu wenig beständig war, um unter den bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte in Frage kommenden Bedingungen isoliert werden zu können.

Kernkondensation von Trichloracetonitril mit p-Kresolmethyläther.

Synthese von o-Trichloraceto-p-kresolmethyläther,



Ein Gemisch von 26 g feingepulvertem Aluminiumchlorid mit Glasperlen wird in einem Zuge und unter kräftigem Umschütteln mit einer Mischung von 25 ccm p-Kresolmethyläther und 20 ccm Trichloracetonitril übergossen. Das Entstehen einer steinharten Masse, wie sie sich aus Aluminiumchlorid und dem p-Kresyläther beim Weglassen der Glasperlen, des verdünnenden Nitrils oder beim Unterlassen des Schüttelns bildet, wird auf diese Weise vermieden und muß vermieden werden, weil es die Ausbeute sehr stark sinken läßt. In der angegebenen Weise erhält man jedoch eine dünnflüssige Lösung, die, an den HCl-Entwickler angeschlossen, nach einiger Zeit unter immer stärkerer Selbsterwärmung steigende Mengen Chlorwasser-

stoff aufnimmt. Dabei wird die Lösung goldbraun und dickflüssig und erstarrt schon nach einer Stunde zu einem gelben Krystallbrei. Die Zersetzung erfolgt am nächsten Tage durch Schütteln mit Eis, Wasser und Äther, zuletzt unter Verwendung zimmerwarmen Wassers. Die ätherische Lösung wird zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet, verdunstet und aus dem Rückstande das meiste Trichloracetamid durch viel Petroläther abgeschieden. Die filtrierte Petrolätherlösung wird durch Verdunstung vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum fraktioniert. Nach einem Vorlauf von etwa 5 g Kresoläther und Nitril gingen bei 15 mm und 166—172° 38 g einer beim Abkühlen erstarrenden wasserhellen Flüssigkeit über. 36 g davon zeigten den Siedep.$_{15}$ 168—169°. Die Rohausbeute beträgt somit 71% der Theorie. Mehrmals aus Benzol krystallisiert, schmilzt das Produkt, der o-Trichloraceto-p-kresylmethyläther, bei 46—49°. Es ist farblos und so gut wie geruchlos (etwas durch Verseifung entstandenes Kresol von sehr nachhaltigem Geruche ist sehr schwer zu entfernen), löst sich in allen organischen Lösungsmitteln, nicht in Wasser, und läßt sich mit heißer starker Natronlauge leicht in 2-Methoxy-5-methyl-benzoesäure (Methyläther der p- oder α-Kresotinsäure) verwandeln. Die einmal krystallisierte Säure schmolz in der Capillare bei 66—68,5°. In der Literatur sind 67, 69 und 70° angegeben.

0,1559 g gaben (nach Carius) 0,2515 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2Cl_3$:		Gefunden:
Cl	39,78	39,91 %

Wir hatten dies Keton unrein, in flüssigem Zustande und in einer Ausbeute von etwa 10% bereits früher dargestellt, es aus Mangel an Material aber nicht weiter untersuchen und auch nicht rein darstellen können.[1]) Wie ersichtlich, haben wir das Verfahren inzwischen recht wesentlich ausgestalten und das Keton mit 71% Ausbeute erhalten können, was wir deshalb für besonders günstig halten, weil wir hier zum ersten Mal das Nitril in o-Stellung zum Oxalkyl einführen konnten. Die Ausbeute ist deshalb noch bemerkenswert, weil wir nur 1 Mol Aluminiumchlorid zur Anwendung brachten und ohne jedes Lösungsmittel arbeiteten. Wir hofften, sie noch wesent-

[1]) J. Houben u. W. Fischer, Ber. 60, 1768 (1927).

lich erhöhen zu können, indem wir Chlorbenzol als Lösungsmittel und einen Überschuß von Aluminiumchlorid anwendeten. Als wir dementsprechend 26 g Aluminiumchlorid (2 Mol) mit 12,5 ccm p-Kresyläther und 10 ccm Trichloracetonitril in 20 ccm Chlorbenzol ansetzten, entstand eine dünnflüssige, bräunliche Lösung, die in der beschriebenen Weise behandelt und am andern Tage aufgearbeitet, das Keton in einer Ausbeute von 61% (Sdp. 20 mm 170—175°) der Theorie lieferte. Die Kondensation war also hier schlechter verlaufen, vielleicht infolge des Überschusses von Aluminiumchlorid, der z. B. eine Polymerisation des Nitrils herbeiführen kann. Wir wollen darüber gelegentlich weitere Versuche anstellen, um eine möglichst quantitative Umsetzung zum Ketimid zu erzielen. Denn ehe wir diese Synthese auf andere, weniger reaktive Nitrile übertragen, möchten wir zunächst eine ergiebige und glatte Kondensation sowohl des p-Kresoläthers wie auch des freien p-Kresols erreichen. Außer dem Aluminium- und Eisenchlorid sollen dabei auch kombinierte Katalysatoren sowie Zinntetrachlorid und Titanchloride Verwendung finden.

p-Kresol und Trichloracetonitril. Synthese der p-Kresotinsäure

Der Ansatz erfolgte wie beim o-Kresol, aber unter Verwendung von 12 ccm Trichloracetonitril statt 15 ccm. Aufgearbeitet wurde erst nach einer Woche wie beim Phenol, doch unter Zwischenschaltung einer Ausfällung des entstandenen Trichloracetamids aus dem Ätherrückstand durch Petroläther. Das petrolätherische Filtrat hinterließ eine in der Kälte zum großen Teil erstarrende Flüssigkeit. Die hierbei entstandenen Krystalle wurden bei tiefer Temperatur möglichst gut abgesaugt und abgepreßt. Sie erwiesen sich zum größten Teil als p-Kresyl-trichloracetat, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther in der Capillare bei 68—69° schmolz. Die frühere Angabe von Houben und Fischer[1]), lautend auf 67—68°, ist hiernach zu berichtigen. Der Ester entstand bei diesem Versuch fast quantitativ. Er ließ sich durch den Mischschmelzpunkt, die ohne Chloroformbildung von statten

[1]) Ber. 60, 1768 (1927).

gehende Verseifung und den Nachweis des dabei entstehenden p-Kresols identifizieren.

Die ölige Mutterlauge der Krystalle wurde zweimal im Vakuum fraktioniert. Die erste Fraktion, $Sdp._{16}$ etwa 120° bis 135° war im wesentlichen Trichloracetophenon (Trichloracetobenzol; Benzoesäure daraus vom Schmp. 110—116°); die zweite und dritte Fraktion, $Sdp._{16}$ 135—140° und 140—150°, enthielten neben etwas auskrystallisierendem Ester und Trichloracetophenon das gesuchte Keton, das sich aber wegen seiner geringen Menge als solches nicht fassen und nur durch Überführung in p-Kresotinsäure, die 2-Oxy-5-methyl-benzoesäure, nachweisen ließ. Deren Schmelzpunkt lag nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 148—151° (Cap.). In der Literatur sind 148°, 149°, 151° (korr.) und 153° angegeben. Die Ausbeute an Keton, aus der Menge der Säure berechnet, betrug höchstens 4 % der Theorie.

Ein zweiter Versuch wurde unter Zusatz von 30 ccm Chlorbenzol angesetzt in der gleichen Weise, aber mit der Abänderung, daß nach dem Abklingen der Reaktion noch einige Stunden auf 50—60° erwärmt wurde. Die bereits beschriebene Aufarbeitung lieferte etwa 80 % der Theorie an p-Kresyl-trichloracetat und 1,7 g p-Kresotinsäure, was einer Menge von 11 % der Theorie an 4-Methyl-6-trichloraceto-phenol entspricht. Auch diesmal ließ sich das Keton als solches nicht isolieren, ist aber nach diesem Befund zweifellos mindestens zu 11 % der Theorie entstanden. Trichloracetophenon fand sich bei diesem Versuch natürlich nicht, weil Benzol nicht zur Verwendung gekommen war.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Über gemischte Oxysulfone der aromatischen Reihe

I. Mitteilung:

Über Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon

Von **Josef Zehenter** und **Fredegar Gosch**

(Eingegangen am 10. August 1929)

Unter gemischten Oxysulfonen der aromatischen Reihe sind Verbindungen zu verstehen, bei denen durch die Sulfongruppe ($SO_2<$) zwei verschiedene Oxyaryle zusammengehalten werden im Gegensatz zu den einfachen Oxysulfonen, wo gleiche Reste verbunden sind, wie dies z. B. beim Dioxydiphenylsulfon oder Oxysulfobenzid der Fall ist. Da in der zur Verfügung stehenden Literatur keine Angaben über solche gemischte Oxysulfone vorgefunden wurden, ist es vielleicht nicht ohne Interesse, sie in der vorliegenden und einer später folgenden Abhandlung mitzuteilen.

In ihren Eigenschaften gleichen die gemischten Oxysulfone, soweit dies festgestellt wurde, den einfachen Oxysulfonen, sie bilden sich auf ähnliche Weise durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Vitriolöl auf ein Gemisch der Phenole. Bis jetzt wurde die Einwirkung auf Phenol und Kresole untersucht und soll im folgenden speziell das Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon beschrieben werden.

Erhitzt man Phenol und p-Kresol mit Schwefelsäure oder Vitriolöl in den der Gleichung

$$C_6H_5OH + C_6H_4\overset{1}{C}H_3\overset{4}{O}H + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_4OH - SO_2 - C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{4}{O}H + 2H_2O$$

entsprechenden Mengen (z. B. auf je 10 g Phenol, 11,5 g Kresol und 10 g Schwefelsäure) durch 5—6 Stunden auf 160—180°, so tritt bald, besonders beim Umrühren, Aufkochen unter Entwicklung von Wasserdämpfen ein, später wird die erhitzte Masse ruhig und es kann weder Entwicklung von Schwefeldioxyd noch von Schwefelwasserstoff beobachtet werden. Nach dem Erkalten bleibt eine sirupartige, rotbraune Masse zurück. Dabei zeigte sich, daß bei Verwendung von höherprozentigem Vitriolöl im oben angegebenen Verhältnis, ferner bei zu langem Erhitzen oder Überschreiten der Temperatur von 180° die Ausbeute an dem gewünschten Oxysulfon sinkt und weitergehende Verharzung eintritt; ebenso wirken größere Mengen von Schwefelsäure, als oben angegeben, ungünstig, da sie die Bildung von Phenolsulfosäuren befördern. Auf Grund einer Reihe von Versuchen hat sich ergeben, daß der hier in Betracht kommende Prozeß am günstigsten verläuft und die Verharzung am geringsten ist, wenn konzentrierte Schwefelsäure zur Verwendung gelangt.

Die sirupartige, rotbraune Masse gießt man in viel heißes Wasser; nach dem Erkalten und längerem Stehen scheidet sich ein Teil davon teigartig bis fest ab, ein anderer Teil, aus Oxysulfonen bestehend, krystallisiert aus der Flüssigkeit aus. Die abgeschiedenen Teile werden gemeinsam abfiltriert und, um die gebildeten Phenolsulfosäuren vollständig zu entfernen, mit Wasser bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaktion gewaschen. Der gut abgesaugte Rückstand enthält außer dem Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon noch 4,4′-Dioxydiphenylsulfon und Paraoxytolylsulfon neben einer braunen, harzartigen Masse, z. T. die unangegriffenen Phenole einschließend; er wird im Exsiccator möglichst gut getrocknet, hierauf in Alkohol gelöst und die Lösung mit heißem Wasser bis zur eben eintretenden Trübung versetzt. Beim Erkalten scheiden sich die Oxysulfone als in kaltem Wasser schwer lösliche Stoffe aus, während die harzartige Masse größtenteils in Lösung bleibt. Die auskrystallisierten, immer mehr oder weniger gefärbten Oxysulfone werden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt, wobei es möglich ist, das gebildete Dioxydiphenylsulfon und das Paraoxytolylsulfon durch ihre leichtere Löslichkeit in Wasser vom Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon zu trennen. Weiter kann zur

Scheidung des gemischten Sulfons von den einfachen Sulfonen die Löslichkeit des ersteren in heißem Benzol benutzt werden; die letzteren sind darin praktisch unlöslich.

Das Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon stellt, aus siedend heißem Wasser abgeschieden, feine, glänzende, nadelförmige Krystalle dar, welche oft sternförmig gruppiert sind, manchmal aber zu größeren Massen zusammengeballt auftreten und dann im trockenen Zustande eine glänzende, zusammenhängende Masse darstellen. In kaltem Wasser ist das Sulfon fast unlöslich, leicht löslich ist es in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform und Äther, schwerer löslich in Benzol und fast unlöslich in Petroleumäther. Sein Schmelzpunkt liegt konstant bei 175° im Gegensatze zu den anderen hier in Betracht kommenden Sulfonen, dem 4, 4′-Dioxydiphenylsulfon, welches bei 239° und dem Paraoxytolylsulfon, das bei 207° bis 208° schmilzt.

I. 0,2931 g lufttrockene Substanz gaben beim Trocknen bei 100° 0,0196 g Wasser ab, die getrocknete Substanz lieferte, nach Dennstedt verbrannt, 0,1135 g H_2O, 0,5923 g CO_2 und 0,2409 g $BaSO_4$.

II. 0,2730 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,1084 g H_2O, 0,5914 g CO_2 und 0,2405 g $BaSO_4$.

III. 0,2501 g lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0,0157 g Wasser ab und lieferten nach Carius 0,2083 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_4OH—SO_2—C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{4}{O}H+H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.
H_2O	6,39	6,69	—	6,28 %

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4S$:		Gefunden: I.	II.	III.
C	59,05	59,05	59,07	— %
H	4,58	4,64	4,44	— „
S	12,14	12,09	12,10	12,20 „

Zur weiteren Kennzeichnung des Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfons wurden folgende Abkömmlinge dargestellt und analysiert:

1. Acetylderivat, $C_6H_4O.C_2H_3O—SO_2—C_6H_3CH_3O.C_2H_3O$

Dargestellt durch Kochen des getrockneten Sulfons mit Essigsäureanhydrid und Verdünnen mit Wasser. Bildung von nadelförmigen Krystallen, welche durch Umlösen aus Benzol gereinigt werden. Schmp. 161°.

I. 0,2624 g bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung nach Dennstedt 0,1090 g H_2O, 0,5687 g CO_2 und 0,1725 g $BaSO_4$.

II. 0,1685 g getrocknete Substanz lieferten nach Carius 0,1107 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_6S$:	Gefunden: I.	II.	
C	58,59	59,10	—	%
H	4,63	4,65	—	„
S	9,21	9,03	9,02	„

2. Benzoylderivat, $C_6H_4O.C_7H_5O—SO_2—C_6H_3CH_3O.C_7H_5O$

Gewonnen durch Behandlung der Lösung des Sulfons in Natronlauge mit Benzoylchlorid. Das abgeschiedene und gewaschene Produkt wurde nach dem Trocknen in heißem Benzol oder Toluol gelöst und krystallisierte beim Erkalten in Nadeln aus, welche einen Schmelzpunkt von 165° zeigten.

I. 0,1912 g lufttrockene Substanz gaben bei der Verbrennung nach Dennstedt 0,0722 g H_2O, 0,4807 g CO_2 und 0,0970 g $BaSO_4$.

II. 0,1367 g Substanz lieferten nach Carius 0,0675 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{27}H_{20}O_6S$:	Gefunden: I.	II.	
C	68,61	68,56	—	%
H	4,27	4,22	—	„
S	6,79	6,96	6,78	„

3. Einwirkung von Salpetersäure

Behandelt man das Sulfon mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,1—1,26 bei 100°, so tritt zunächst unter reichlicher Entwicklung von Stickstoffdioxyd Lösung ein, worauf sich ein rotbraunes Öl abscheidet, welches nach dem Verdünnen mit Wasser zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese wird abfiltriert und bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaktion mit kaltem Wasser gewaschen. Ein Teil des Sulfons wird durch die Wirkung der Salpetersäure unter Schwefelsäurebildung zerstört. Die Masse wird dann aus Eisessig umgelöst, es bilden sich orangegelbe, prismatische Krystalle mit einem Schmelzpunkt von 181—182°, bei welcher Temperatur aber bereits Zersetzung eintritt.

I. 4,318 mg Substanz lieferten bei 705 mm und 22° 0,185 ccm N.[1])
II. 8,081 mg „ „ „ 705 mm „ 20° 0,328 ccm N.[1])
III. 0,1912 g „ gaben nach Carius 0,1478 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{11}(NO_2)O_4S$:		Gefunden: I.	II.	III.
N	4,53	4,60	4,39	— %
S	10,37	—	—	10,61 „

Es hat sich also unter den gegebenen Bedingungen ein Mononitroderivat des Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfons gebildet, ob die Nitrogruppe im Phenyl- oder Tolylrest eintritt, konnte nicht festgestellt werden.

4. Verhalten zu Brom

Läßt man Brom in der Menge, wie sie der Gleichung

$$C_{13}H_{12}O_4S + 7\,Br_2 \longrightarrow C_{13}H_5O_4SBr_7 + 7\,HBr$$

entspricht, auf eine ätherische Lösung des Sulfons einwirken, so tritt reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Nach dem Verdunsten des Äthers und Entfernung noch vorhandenen Bromwasserstoffs durch Stehenlassen über Kalk im luftleeren Raum, wird die rückständige Masse mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus heißem Eisessig umgelöst. Beim Erkalten bilden sich schön ausgebildete prismatische Krystalle mit einem Schmelzpunkt von 215°.

Die Einwirkung von Brom auf das Sulfon ohne Anwendung eines Lösungsmittels gibt im wesentlichen dasselbe Resultat. Die Analyse lieferte Zahlen, welche für ein Tribrom-Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon sprechen.

I. 0,1924 g lufttrockene Substanz gaben nach Carius 0,2151 g AgBr und 0,0924 g $BaSO_4$.
II. 0,2429 g Substanz gaben 0,2729 g AgBr und 0,1135 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_9O_4SBr_3$:		Gefunden: I.	II.
Br	47,87	47,59	47,82 %
S	6,40	6,59	6,41 „

Bemerkt werde, daß bei der Einwirkung des Broms auf die ätherische Lösung des Sulfons keine Abspaltung von Schwefel-

[1]) Die Durchführung der Mikrostickstoffbestimmungen verdanken wir der Demonstratorin am Chem. Institut, Frl. Hildegard Huber.

säure stattfindet, wohl aber ist dies der Fall, wenn Brom, besonders im Überschusse, bei Ausschluß von Äther einwirkt.

5. Verhalten zu Natriumcarbonat.

Wird Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon mit Natriumcarbonat bei Gegenwart von Wasser im Überschuß behandelt, so findet unter schwachem Aufbrausen Lösung statt. Die Lösung wird im Vakuum vollkommen zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol, in dem sich das gebildete Natriumsalz löst, extrahiert. Beim Verdunsten des Alkohols scheiden sich nach und nach glänzende Krystalle ab, welche unter dem Mikroskop aus kurzen, wohlausgebildeten Prismen bestehen.

Die Analyse ergab, daß ein Natriumsalz von der Formel

$$C_{13}H_{11}O_4SNa + 2C_2H_6O$$

vorlag, ein Salz, indem wie bei den früher beschriebenen Sulfonen nur der Wasserstoff einer Hydroxylgruppe durch Natrium ersetzt ist.

0,1715 g lufttrockene Substanz gaben 0,0318 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_4SNa+2C_2H_6O$:		Gefunden:
Na	6,08	6,01 %

6. Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung des Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfons

2 g Sulfon werden in Äthylalkohol gelöst und in die Lösung nach und nach 0,5 g Natrium eingetragen. Es findet Abscheidung einer weißen, krystallinischen Masse statt, welche abgesaugt und im Vakuum getrocknet wird. Diese ist in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung reagiert alkalisch, braust aber auf Zusatz von Salzsäure nicht auf und scheidet einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag mit einem Schmelzpunkt von 175° ab; er ist rückgebildetes Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon. Zur Reinigung wird die durch Natrium abgeschiedene Masse nochmals in wenig Alkohol gelöst und mit Äther versetzt, bis sich eine starke Trübung bildet. Beim längeren Stehen vermehrt sich der Niederschlag, er wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und sofort im Vakuum getrocknet. Es bleibt eine weiße Masse zurück, welche in Wasser leicht löslich ist, alkalisch reagiert, mit Salzsäure nicht aufbraust und, wie oben angedeutet, zersetzt wird.

0,0923 g vakuumtrockene Substanz gaben 0,0354 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_4SNa_2 + C_2H_6O$:		Gefunden:
Na	12,99	12,46 %

Es hat sich wieder gezeigt, daß es bei Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung möglich ist, beide Hydroxylwasserstoffe zu ersetzen, wie dies früher bei anderen Oxysulfonen nachgewiesen wurde.[1])

7. Einwirkung von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur

1 Teil Sulfon wird mit 4 Teilen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, es tritt nach einigen Tagen und öfterem kräftigen Durchschütteln vollständige Lösung ein, was auch daran erkannt wird, daß eine herausgenommene Probe mit Wasser keine Trübung mehr gibt. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und in der Hitze mit Bariumcarbonat neutralisiert. Das Filtrat liefert beim Eindampfen zunächst ein schwer lösliches Salz (I), welches beim Umlösen sich in einheitlich aussehenden, prismenförmigen, mehr oder weniger gehäuften Krystallen ausscheidet, deren wäßrige Lösung mit Ferrichlorid eine violette Färbung gibt. Durch Alkohol wird diese zum Verschwinden gebracht.

0,1796 g lufttrockene Substanz verloren beim Trocknen auf 160° 0,0280 g H_2O und lieferten 0,1007 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_8O_{10}S_3Ba_2 + 7H_2O$:		Gefunden:
H_2O	15,36	15,60 %
Berechnet für $C_{13}H_8O_{10}S_3Ba_2$:		Gefunden:
Ba	39,53	39,08 %

Es ergibt sich, daß wahrscheinlich ein Salz einer Disulfosäure des Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfons vorliegt, in der nicht bloß die Wasserstoffe der Sulfogruppen, sondern auch die der Hydroxylgruppen durch Barium ersetzt sind. Versuche, aus dem Bariumsalze oder dem Bleisalze die freie Säure analysenfähig abzuscheiden, scheiterten bis jetzt.

Aus den Mutterlaugen des Bariumsalzes (I) werden beim weiteren Einengen ein schwerer lösliches, in Nadeln krystallisierendes (II) und ein leichter lösliches, in drusenförmig

[1]) Dies. Journ. [2] **121**, 225, 226 (1929).

gruppierten Prismen sich ausscheidendes Salz (III) erhalten. II entspricht dem Bariumsalze der Paraphenolsulfosäure, III dem einer Kresolmonosulfosäure, vermutlich der 4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfosäure-(3).

8. Einwirkung von Schwefelsäure bei höherer Temperatur

Es stellt sich heraus, daß vollständige Spaltung in die früher erwähnten Säuren, die Paraphenolsulfosäure und die 4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfosäure-(3), stattfindet, was durch die Eigenschaften und Analyse der Bariumsalze bestätigt wird.

Auch die als Nebenprodukte bei der Gewinnung des Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfons gebildeten Sulfosäuren stellen ein Gemisch von p-Phenolsulfosäure und der früher erwähnten p-Kresolmonosulfosäure dar.

Betreffs des Ortes, wo die Sulfongruppe die Oxyphenyl- bzw. Oxytolylgruppe festhält, läßt sich noch nichts Bestimmtes sagen, vielleicht geben weitere Untersuchungen darüber Aufschluß.

Zum Schlusse sei erwähnt, daß o-Kresol, sowie m-Kresol ebenfalls gemischte Oxysulfone liefern, welche später beschrieben werden sollen.

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der deutschen Universität zu Prag

Über den Hystazarinäthylenäther

Von **Harry Raudnitz**

(Eingegangen am 23. August 1929)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Reaktionsfähigkeit von Methylenwasserstoffen habe ich Dihydrobenzdioxin mit Phthalsäureanhydrid in der Natrium-Aluminiumchlorid-Schmelze kondensiert, wobei je nach der Reaktionstemperatur der Äthylenäther des Hystazarins neben geringen Mengen Äthylenäther des Alizarins oder ein Gemisch von Alizarin und Hystazarin erhalten wurde.

Ich habe die in der Literatur dem Hystazarin zugeschriebenen Eigenschaften überprüft und gefunden, daß sie infolge mehr oder minder großer Verunreinigung durch Alizarin unzutreffend angegeben sind.

Bereits Baeyer und Caro[1]) erhielten durch Kondensation von Brenzcatechin mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart konz. Schwefelsäure durch einen gelben Farbstoff verunreinigtes Alizarin. Liebermann und Schoeller[2]), die diese Synthese unter Angabe genauer Reaktionsverhältnisse wiederholten, gelang eine grobe Trennung des Alizarins vom Hystazarin auf dem Wege der verschiedenen Löslichkeit in Benzol. Nach Schoellers Angaben ist Hystazarin ein orangegelber Körper, der sich in Alkalien mit kornblumenblauer, in Ammoniak mit violetter und in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe löst. Die Substanz schmilzt bei 260° noch nicht, höher erhitzt färbt sie sich stark dunkel, so daß sich ein Schmelzpunkt nicht beobachten läßt. Die Diacetylverbindung des Hystazarins krystallisiert in gelben Nädelchen, die bei 205—207° schmelzen. Zur besseren

[1]) Ber. 7, 972 (1874).
[2]) Ber. 21, 2501, 2503 (1888).

Charakterisierung seines Hystazarins stellte Schoeller[1]) noch einige Derivate davon her, unter anderen ein dunkelblaues Hystazarin-Barium und ein dunkelviolettes Hystazarin-Calcium. Bemerkenswert ist noch das spektroskopische Verhalten des von Schoeller erhaltenen Hystazarins, indem die Lösung in verdünnter Natronlauge blau ist und bei entsprechender Verdünnung 2 Streifen bei 619,8 und 587,4 zeigt.[2]) Einen anderen Weg zur Darstellung des Hystazarins beschritt K. Lagodzinski[3]), der durch Kondensation von Veratrol in Schwefelkohlenstofflösung mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid 3,4-Dimethoxy-o-benzoylbenzoesäure erhielt, die beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Hystazarindimethyläther lieferte. Da die Verseifung der beiden Methylgruppen mittels Schwefelsäure bei höherer Temperatur infolge Wanderung des 3 ständigen Hydroxyls in die 1-Stellung[4]), eine Beobachtung, die später auch Tanaka[5]) machte, auf Schwierigkeiten stieß, wurde zur Verseifung Bromwasserstoffsäure mit gutem Erfolge angewendet. Das so gebildete Hystazarin besaß sämtliche von Liebermann und Schoeller angeführten Eigenschaften. Auch die Diacetylverbindung erwies sich mit dem Schoellerschen Diacetylhystazarin identisch. Schließlich soll den Angaben des D.R.P. 298345[6]) zufolge die Gewinnung eines alizarinfreien Hystazarins in einem Arbeitsgange möglich sein, wenn man Brenzcatechin mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf entsprechende Temperatur erhitzt, doch hat sich bei der Nacharbeitung dieser Vorschrift gezeigt, daß in dem erhaltenen Produkt ein Gemisch von Hystazarin und Alizarin vorliegt.

Infolge der unvollkommenen Reinheit des Hystazarins wurden ihm auch Färbeeigenschaften zugeschrieben, die es nicht besitzt; so erwähnt C. Liebermann[7]), daß Hystazarin

---

[1]) Ber. **22**, 683 (1889).

[2]) Krüss, Ph. Ch. **18**, 559 (1895).

[3]) Ber. **28**, 118 (1895); Ann. Chem. **342**, 102 (1905).

[4]) Liebermann u. Hohenemser, Ber. **35**, 1778 (1902).

[5]) Proceed. Imp. Acad. Tokyo **3**, 82—85 (1927); Chem. Zentralbl. 1927, II, 567.

[6]) Frdl. **13**, 390.

[7]) Ber. **35**, 1496 (1902); v. Georgievics, Z. f. Farben- u. Textilchemie **1**, 623—627 (1902); Monatshefte **32**, 344 (1911); Möhlau u. Steimmig, Z. f. Farben u. Textilchemie **3**, 358—370 (1904).

gewöhnliche Beizen $^1/_6$—$^1/_8$ so stark und etwas bräunlicher als Alizarin färbt. Wie nun Ausfärbungen mit völlig reinem Hystazarin gezeigt haben, färbt es praktisch überhaupt nicht, so daß die erhaltenen Färbungen auf das Vorhandensein von Alizarin zurückzuführen sind. Zur Reindarstellung des Hystazarins bediente ich mich der bereits von Schrobsdorff[1]) angewendeten Vakuumsublimation, wobei sich das Alizarin über dem schwerer sublimierenden Hystazarin ansammelte. Durch mechanische Trennung vom Alizarin und öftere Wiederholung der Vakuumsublimation gelangte ich zu einem völlig reinen Hystazarin, das in gelben Nadeln krystallisierte, bei 330° noch nicht schmolz, in verdünnter Natronlauge und Ammoniak sich mit grüner Farbe löste, im sichtbaren Teil des Spektrums keine Absorption zeigte, dessen Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure rotbraun, dessen Bariumsalz schmutzig grün, dessen Calciumsalz blaßrot war, und dessen Diacetylverbindung bei 213° unkorr. schmolz.

Experimenteller Teil

(Mitbearbeitet von Walter Böhm)

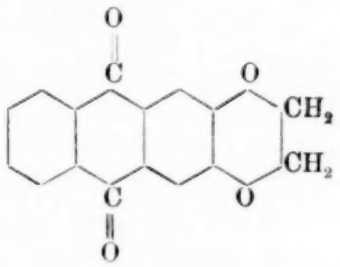
In eine Natrium-Aluminiumchlorid-Schmelze (125 g Aluminiumchlorid : 25 g Natriumchlorid) wurde bei 130—140° ein Gemisch von 13,6 g Dihydrobenzdioxin[2]) und 14,8 g Phthalsäureanhydrid unter ständigem Rühren allmählich eingetragen. Nachdem die lebhaft einsetzende Reaktion aufgehört hatte, wurde erkalten gelassen, das Reaktionsprodukt in üblicher Weise zersetzt und abfiltriert. Der Rückstand wurde erschöpfend mit Kalilauge behandelt, wodurch eine Trennung des Alizarins und Hystazarins von deren Äthylenäthern erzielt wurde. Der alkaliunlösliche Anteil wurde gründlich gewaschen, getrocknet und einer Vakuumsublimation im Apparat von Diepolder bei 300—320° unterworfen. Der Hystazarinäthylenäther, verunreinigt durch Alizarinäthylenäther[3]), wurde auf diese Weise in langen, citronengelben Spießen erhalten. Zur Trennung der beiden Äther bedienten wir uns ihres verschie-

[1]) Ber. **36**, 2938 (1903).
[2]) Nath Ghosh, Journ. Chem. Soc. **107**, 1588 (1915).
[3]) D.R.P. 280975, Frdl. **12**, 433.

denen Verhaltens gegenüber Bromwasserstoffsäure. Zur Reinigung des Hystazarinäthers wurde das erhaltene Sublimationsprodukt mit Bromwasserstoffsäure (d = 1,49) im Bombenrohr bei 170—180° 3 Stunden lang behandelt, wodurch nur Verseifung des Alizarin-, nicht aber des Hystazarinäthylenäthers eintrat. Durch Extraktion mit verdünnter Kalilauge wurde die geringe Menge Alizarin dem Hystazarinäthylenäther entzogen, der nach nochmaliger Sublimation bei 299—300° unkorr. schmolz. Die Substanz war unlöslich in Äther, schwer in Toluol und Alkohol, löslich in Aceton und Eisessig.

0,1132 g gaben 0,300 g CO_2 und 0,0405 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4$:		Gefunden:
C	72,18	72,27 %
H	3,76	4,00 „



Wurde der Hystazarinäthylenäther mit konz. Schwefelsäure bei 200° 3 Stunden lang behandelt, dann trat zwar Verseifung ein, doch erfolgte Wanderung des 3 ständigen Hydroxyls nach der 1-Stellung, so daß das erhaltene Produkt ausschließlich aus Alizarin bestand. In alkalischer Hydrosulfitlösung küpt der Hystazarinäther mit weinroter Farbe, zeigt jedoch kein Färbevermögen.

In den alkalischen Extrakten befanden sich Alizarin und Hystazarin, die mit Salzsäure gefällt, filtriert, gewaschen und getrocknet wurden. Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde ebenfalls im Vakuum sublimiert, wobei sich im oberen Teil des Sublimationsapparates feine, orangerote Krystalle abschieden, die bei 285° unkorr. schmolzen.

4,820 mg gaben 12,380 mg CO_2 und 1,48 mg H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_8O_4$:		Gefunden:
C	70,0	70,0 %
H	3,33	3,43 „

Durch Mischschmelzpunkt und den Schmelzpunkt der Diacetylverbindung, der bei 189° unkorr. lag, sowie durch ihr spektroskopisches Verhalten wurde die Substanz als Alizarin identifiziert. Im unteren Teil des Apparates sammelte sich Hystazarin bei einer Temperatur von 300—320° in feinen gelben Krystallen an, die sorgfältig ausgelesen und resublimiert wurden. Zur völligen Reinigung wurde diese Operation öfters wiederholt. Der Schmelzpunkt der Diacetylverbindung lag nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 213° unkorr.

0,1300 g gaben 0,3187 g CO_2 und 0,0455 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_6$:		Gefunden:
C	66,67	66,86 %
H	3,74	3,91 „

Wird die Schmelztemperatur auf 170—180° erhöht und die Kondensationsdauer verlängert, dann verringert sich infolge allmählicher Verseifung die Ausbeute an Äthern, während die Menge des Alizarins und Hystazarins zunimmt.